

0-795757

На правах рукописи

МИЛОСЛАВСКИЙ ДМИТРИЙ ГЕННАДЬЕВИЧ

**СИНТЕЗ ЭПОКСИДИРОВАННЫХ ТЕХНИЧЕСКОЙ ОЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ
И ПОДСОЛНЕЧНОГО МАСЛА НА ПЕРОКСОФОСФОВОЛЬФРАМАТНОЙ
КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ**

05.17.04 – Технология органических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Казань – 2012

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВПО «КНИТУ»)

Научный руководитель:

доктор технических наук, профессор
Лиакумович Александр Григорьевич

Официальные оппоненты:

Забористов Валерий Николаевич
доктор технических наук,
начальник центральной заводской лаборатории ОАО «Ефремовский завод синтетического каучука», г. Ефремов

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КФУ



0000790739

Кузьмин Вячеслав Зиновьевич
кандидат технических наук, доцент,
начальник исследовательской лаборатории Научно-технологического центра ОАО «Нижекамскнефтехим», г. Нижнекамск.

Ведущая организация:

Ярославский государственный технический университет, г. Ярославль

Защита состоится «13» июня 2012 г. в 9⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.080.01 при ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д.68, зал заседаний Ученого совета (А-330).

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке Казанского национального исследовательского технологического университета.

Отзывы на автореферат в 2-х экземплярах просим направить по адресу: 420015, Казань, ул. К. Маркса, 68, КНИТУ, диссертационный совет Д 212.080.01

Автореферат разослан «12» мая 2012 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Черезова Елена Николаевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В РФ основным мягчителем в шинной промышленности (наполнителем для маслonaполненных каучуков) является нефтяное масло ПН-6, содержащее токсичные полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), которые мигрируют на поверхность резины в процессах, связанных с ее сильным разогревом – вулканизация, эксплуатация шин.

Постепенно в мире происходит отказ от использования мягчителей содержащих ПАУ в пользу нефтяных масел прошедших стадию дополнительной обработки (гидрирование или экстракция ПАУ). В России их использование ограничено производством шин идущих на экспорт, что связано с ценой и ограниченным производством таких мягчителей.

Тенденция настоящего времени – постепенный отказ от применения продуктов нефтяного происхождения в пользу соединений на основе возобновляемого растительного сырья. Этот процесс уже затронул производство смазок и в настоящее время активно развивается в области получения биотоплива. В связи с таким переходом растет и производство растительных масел (РМ). В РФ в 2010г было произведено 3 млн. т. РМ, а в 2012 планируется производство уже 3,5 млн.т.

Растительные масла достаточно перспективны и для применения их в качестве компонентов резин, а именно мягчителей. Так, известно об использовании фирмами Мишлен и Ноккиан подсолнечного и рапсового масел в протекторных резинах зимних нешипуемых шин, обеспечивающих, по сравнению с нефтяными маслами, лучшее сцепление шин на заснеженной дороге и льду. Введение же в молекулу триглицерида функциональных групп позволяет повысить его стойкость к окислению и придать дополнительно модифицирующие свойства.

Теме модификации резин продуктами с функциональными группами посвящено много работ. Достаточно интересно выглядят эпоксицированные продукты, использование которых приводит к улучшению показателей/свойств резиновых смесей и вулканизатов. В работах профессора З.В. Онищенко достаточно полно описано использование эпоксидных смол, о применении же эпоксицированных растительных масел (ЭРМ) в резинах практически ничего не известно.

К преимуществам ЭРМ относительно ароматического мягчителя ПН-6 можно отнести их экологичность, а также широкую сырьевую базу для их получения.

Широкое применение в шинной промышленности находят и продукты переработки РМ – жирные кислоты. В основном используется стеариновая кислота, реже ненасыщенная олеиновая. Эпоксицирование последней позволит получить продукт, содержащий реакционноспособные эпоксидные группы и характеризующийся остаточной неопределенностью уровня технической стеариновой кислоты.

Ранее на кафедре ТСК был разработан метод эпоксицирования растительных масел пероксидом водорода на пероксофосфатовольфраматной каталитической системе. Метод характеризуется ведением процесса без участия органиче-

ских растворителей, протеканием реакции в менее коррозионно-активной среде, возможностью выделения каталитического комплекса из реакционной массы с целью его последующего повторного использования, что выгодно отличает его от классического метода эпексидирования жирных кислот и растительных масел – надкислотного.

В связи с этим разработка способа эпексидирования олеиновой кислоты пероксидом водорода и апробация вышеупомянутого пероксофосфатовольфраматного метода эпексидирования в опытно-промышленных условиях, с последующей оценкой возможности использования продуктов эпексидирования олеиновой кислоты и растительных масел в качестве компонента резиновых смесей представляется актуальной задачей.

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Проведение научных исследований коллективами под руководством приглашенных исследователей» на 2009-2012, ГК № 14.740.11.0913.

Цель работы. Разработка способа эпексидирования олеиновой кислоты водным раствором пероксида водорода в условиях межфазного катализа (МФК) на пероксофосфатовольфраматной каталитической системе, образующейся *in situ*.

Освоение производства эпексидированного подсолнечного масла в опытно-промышленных условиях по разработанному в лаборатории пероксофосфатовольфраматному методу.

Использование продуктов эпексидирования олеиновой кислоты и подсолнечного масла в качестве компонентов резиновых смесей.

Научная новизна

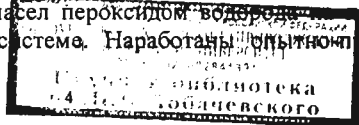
1) Впервые изучены закономерности эпексидирования технической олеиновой кислоты, в состав которой входят моно-, ди- и триеновые жирные кислоты, пероксидом водорода на пероксофосфатовольфраматной каталитической системе, образующейся *in situ* и показано, что степень эпексидирования (СЭ) и конверсия двойных связей (ДС) находятся в зависимости от содержания в субстрате ди- и триеновых жирных кислот и тем выше, чем ниже содержание таких кислот.

2) Впервые установлена взаимосвязь между степенью эпексидирования подсолнечного масла и его модифицирующим/пластифицирующим действием в каркасных резиновых смесях легковых радиальных шин.

Практическая значимость

1) Установлены оптимальные условия эпексидирования технической олеиновой кислоты: температура 65°C; молярные соотношения реагентов и компонентов каталитического комплекса – $[>C=C<]:[H_2O_2]=1:1,0$; $[>C=C<]:[Na_2WO_4]=1:0,0055$; $[Na_2WO_4]:[H_3PO_4]:[Агент\ межфазного\ переноса]=1:2,0:0,8$, обеспечивающие получение продукта со степенью эпексидирования 63,9%.

2) В опытно-промышленных условиях (на базе реактора смешения периодического действия объемом 1 м³, оснащенного якорной мешалкой) апробирована малокоррозионная технология и предложена принципиальная схема процесса эпексидирования растительных масел пероксидом водорода на пероксофосфатовольфраматной каталитической системе. Нарботаны опытно-промышленные



партии образцов эпоксицированного подсолнечного масла (ЭПМ) в количестве 3500 кг.

3) Показана возможность замены в рецептуре каркасных резиновых смесей легковых радиальных шин ароматического мягчителя ПН-6 на эпоксицированное подсолнечное масло. Использование подсолнечного масла со степенью эпоксицирования 46% приводит к улучшению технологических свойств резиновой смеси (уменьшению вязкости по Муни, повышению пластичности и стойкости к подвулканизации, лучшему распределению ингредиентов) при сохранении физико-механических показателей вулканизатов на уровне контрольного образца. Повышение степени эпоксицирования подсолнечного масла до 69% позволяет рассматривать его в качестве модификатора (большая конфекционная клейкость, 40% увеличение когезионной прочности, при лучшей шприцуемости резиновых смесей) при сохранении физико-механических показателей вулканизатов на уровне образца с мягчителем ПН-6.

Апробация работы. Материалы диссертационной работы докладывались и обсуждались на: региональной научно-практической конференции «Современные проблемы химии и защиты окружающей среды» (Чебоксары, 2007); 3-ей международной конференции «Катализ: основы и применение» (г. Новосибирск, 2007); всероссийской конференции с элементами научной школы для молодежи «Проведение научных исследований в области синтеза, свойств и переработки высокомолекулярных соединений, а также воздействия физических полей на протекание химических реакций» (г. Казань, 2010); ежегодной научно-практической конференции «Инновации РАН – 2010» (Казань, 2010); а также научных сессиях Казанского государственного технологического университета, 2007, 2011, 2012 гг; XIX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (г. Москва, 2011).

Публикации. По результатам исследований опубликовано 15 работ, в том числе 4 статьи по перечню ВАК, 11 тезисов докладов.

Личный вклад автора заключается в получении результатов, изложенных в диссертации, участии в постановке задач, обработке и анализе полученных данных, обсуждении, написании и оформлении публикаций.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 4 глав, выводов, списка литературы из 161 наименования, 1 приложений, изложен на 190 стр., включающих 32 таблицы, 11 рисунков.

Объекты и методы исследований. Эпоксицированию подвергались нерафинированное подсолнечное масло (ГОСТ Р 52465-05) и олеиновая кислота марки Б-115 (ТУ 9145-172-4731297-94). Компонентами пероксофосфатовольфраматного каталитического комплекса являлись: пероксид водорода, вольфрамат натрия, ортофосфорная кислота. В качестве агентов межфазного переноса (АМП) использовались триоктилбензиламмоний хлорид (ТОБАХ) и алкилдиметилбензиламмоний хлорид с алкильными радикалами C_{16} - C_{18} (КАПАВ 1618.C50).

В работе применялись: стандартные химические методы количественного определения двойных связей (ДС), эпоксидных, гидроксильных и карбоксильных групп; инфракрасная спектроскопия.

В качестве экологически безопасных модификаторов использовались: ЭПМ-46 – подсолнечное масло со степенью эпоксидирования 46% (доля эпоксидного кислорода – 3,7% мас., йодное число (ЙЧ) – 70,3 г I₂/100г); ЭПМ-69 – подсолнечное масло со степенью эпоксидирования 69% (доля эпоксидного кислорода – 5,5% мас., ЙЧ – 39,4 г I₂/100г); ЭОК – техническая олеиновая кислота со степенью эпоксидирования 63,9% (доля эпоксидного кислорода – 4,4% мас., ЙЧ – 16,5 г I₂/100г, кислотное число (КЧ) – 184,6 мг КОН/г).

Оценка данных продуктов проводилась в наполненных техническим углеродом резиновых смесях на основе изопреновых каучуков, предназначенных для каркаса легковых радиальных шин.

Определение вязкости, способности к преждевременной вулканизации и эластического восстановления материала при деформации сдвига с заданной скоростью проводилось на ротационном дисковом вискозиметре типа Муни. Оценка упруго-гистерезисных характеристик резиновых смесей осуществлялась на приборе RPA-2000 фирмы «Alpha Technologies». Вулканизационные характеристики определяли на вулканометре MDR-2000.

Испытания физико-механических свойств эластомерных материалов проводились по ГОСТ 270-45.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1 Эпоксидирование олеиновой кислоты

Для ввода эпоксидных групп в молекулы непредельного субстрата был выбран разработанный на кафедре ТСК и показавший хорошие результаты в случае с растительными маслами метод эпоксидирования пероксидом водорода в условиях МФК на пероксофосфатовольфраматной каталитической системе образующейся *in situ*.

В данной работе в качестве объекта эпоксидирования была использована коммерчески доступная техническая олеиновая кислота (ОК) марки Б-115, содержащая ди- и триеновые жирные кислоты (олеиновая – 60,2%, линолевая – 21,2%, линоленовая – 7,0% мас.). В качестве агентов межфазного переноса использовались ТОБАХ и КАТАПАВ 1618.С50.

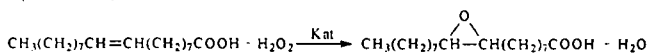
О ходе реакции судили по изменению концентрации пероксида водорода в реакционной массе. Реакция велась до полной конверсии пероксида водорода.

После эпоксидирования и разделения реакционной массы у продуктов реакции определялась массовая доля эпоксидного кислорода (ЭЧ), гидроксильное, йодное и кислотное число. Степень эпоксидирования определялась как отношение доли ДС (выраженной через ЙЧ), пошедших на образование эпоксидных групп, к исходному количеству ДС субстрата. Степень гидроксирования (СГ) – отношение доли ДС, пошедших на образование гидроксильных групп, к исходному количеству ДС субстрата.

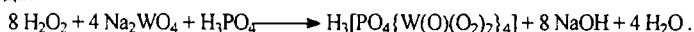
По данным лабораторных исследований процесса эпексидирования растительных масел были установлены оптимальные условия, которые первоначально использовались и при эпексидировании ОК: $T=65^{\circ}\text{C}$, мольные соотношения реагентов – $[>\text{C}=\text{C}<]:[\text{H}_2\text{O}_2]=1:1,2$; концентрация каталитического комплекса, выраженная через вольфрамат натрия – $[>\text{C}=\text{C}<]:[\text{Na}_2\text{WO}_4]=1:0,0055$.

*Поскольку техническая олеиновая кислота имеет сложный состав (представляет собой смесь насыщенных, моно-, ди- и триеновых жирных кислот), то для выражения ее этиленовой ненасыщенности в молях использовались данные йодного числа: $\text{ЙЧ}/\text{M}(\text{I}_2) \sim$ эквивалент этиленовых фрагментов ($>\text{C}=\text{C}<$) в 100 г неопределенного субстрата, где $\text{M}(\text{I}_2)$ – молекулярная масса молекулы йода.

Целевая реакция протекает в двухфазной системе и описывается следующей схемой:



Для пероксофосфовольфраматного эпексидирования очень важен фактор кислотности среды, определяющий как активность образующегося каталитического комплекса, так и протекание побочных реакций. Согласно литературным данным, наиболее активный при эпексидировании пероксидом водорода пероксофосфовольфраматный комплекс – комплекс Вентурелло (PW_4) образуется при взаимодействии вольфрамата натрия, ортофосфорной кислоты и пероксида водорода:



Согласно работам, Паничевой, Берлиной и др. для образования PW_4 комплекса необходимо, чтобы значения pH водной фазы не превышали 2. В случае нарушения этого условия возможно образование других комплексов (табл. 1), активность которых падает в следующем ряду: $\text{PW}_4 > \text{PW}_2 > \text{PW}_3 > \text{PW}_1$, где $\text{PW}_3 - \text{H}_3[\text{PO}_4\{\text{WO}(\text{O}_2)_2\}_2\{\text{WO}(\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})\}]$, $\text{PW}_2 - \text{H}_2[\text{HPO}_4\{\text{WO}(\text{O}_2)_2\}_2]$, $\text{PW}_1 - \text{H}_2[\text{PO}_4\{\text{WO}(\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})\}]$.

Таблица 1 – Влияние pH водной среды на тип образующегося пероксофосфовольфраматного комплекса

pH	< 2	2÷3,5	3,5÷7	≥7
Пероксокомплекс	PW_4	PW_2	PW_3	PW_1
Активность, усл. ед.	4	3	2	0

Таблица 2 – Влияние соотношения $[\text{Na}_2\text{WO}_4]:[\text{H}_3\text{PO}_4]$ на pH водной фазы

$[>\text{C}=\text{C}<]:[\text{H}_2\text{O}_2]=1:1,2$, мольн.; $[>\text{C}=\text{C}<]:[\text{Na}_2\text{WO}_4]=1:0,0055$, мольн; $T=23^{\circ}\text{C}$. Концентрация $\text{H}_2\text{O}_2 - 37,2\%$, мас.

Мольные соотношения $[\text{Na}_2\text{WO}_4]:[\text{H}_3\text{PO}_4]$	pH
1:1,0	2,16
1:1,5	1,66
1:2,0	1,09
1:2,5	0,92
1:3,0	0,81
1:3,5	0,71

Варьирование соотношения $[\text{Na}_2\text{WO}_4]:[\text{H}_3\text{PO}_4]$ позволило определить, что для образования комплекса Вентурелло необходимо, чтобы на 1 моль Na_2WO_4 приходилось более 1 моля ортофосфорной кислоты (табл. 2).

Влияние содержания ортофосфорной кислоты в реакционной массе на процесс эпексидирования олеиновой кислоты представлен в таблице 3.

Таблица 3 – Влияние мольного соотношения $[\text{Na}_2\text{WO}_4]:[\text{H}_3\text{PO}_4]$ на показатели процесса эпексидирования олеиновой кислоты и характеристику продуктов $[>\text{C}=\text{C}<]:[\text{H}_2\text{O}_2]=1:1,2$, мольн.; $[>\text{C}=\text{C}<]:[\text{Na}_2\text{WO}_4]=1:0,0055$, мольн.; $[\text{Na}_2\text{WO}_4]:[\text{АМП}]=1:0,8$, мольн. $T=65^\circ\text{C}$.

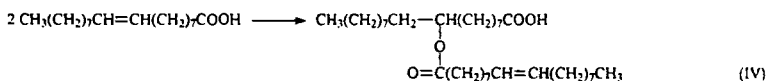
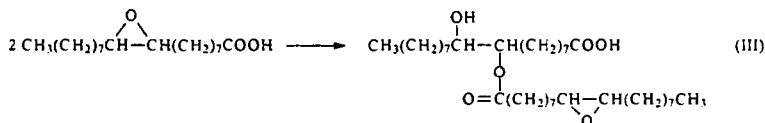
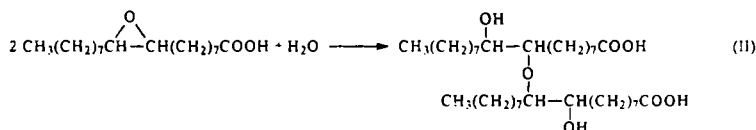
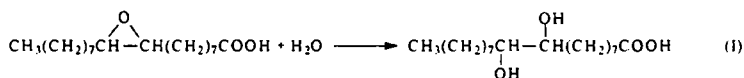
Мольное соотношение $[\text{Na}_2\text{WO}_4]:[\text{H}_3\text{PO}_4]$	Агент межфазного переноса	t^* , мин.	Конверсия ДС, %	СЭ, %	СГ, %	КЧ продукта, мг КОН/г
1:1,5	ТОБАХ	420	57,8	29,8	28,0	183,2
	КАТАПАВ 1618С.50	340	66,4	40,2	26,2	184,1
1:2,0	ТОБАХ	440	75,0	41,7	33,1	172,4
	КАТАПАВ 1618С.50	300	86,7	58,2	28,3	176,2
1:2,5	ТОБАХ	540	81,8	23,1	58,2	163,1
	КАТАПАВ 1618С.50	500	88,1	48,2	39,5	170,5

*Время достижения полной конверсии пероксида водорода (тоже и в табл. 4, 5, 7-9)

Анализируя таблицу 3 видно, что большое влияние на протекание реакции оказывает тип используемого агента межфазного переноса, лучшие результаты были достигнуты в случае использования менее липофильного КАТАПАВ 1618С.50.

По мере увеличения количества ортофосфорной кислоты в реакционной массе, наблюдается повышение максимальной конверсии ДС субстрата. При этом растет и доля побочных реакций, идущих как с раскрытием эпексидных циклов и образованием диолов (реакция I), так и с образованием олигомерных продуктов (реакции II-IV), о чем свидетельствует увеличение степени гидроксидирования и снижение кислотного числа продуктов реакции (табл. 3).

Вклад побочных реакций (I-IV) увеличивается с ростом времени реакции (временем нахождения продуктов эпексидирования в кислой среде).



Меньшая конверсия ДС субстрата для соотношения $[\text{Na}_2\text{WO}_4]:[\text{H}_3\text{PO}_4]=1:1,5$ (табл. 3) позволяет предположить, что по мере протекания реакции и роста конверсии пероксида водорода, pH водной фазы растет, при этом образуются менее активные пероксофосфвольфраматыные комплексы.

Влияние температуры и конверсии пероксида водорода на pH водной фазы представлено на рис. 1.

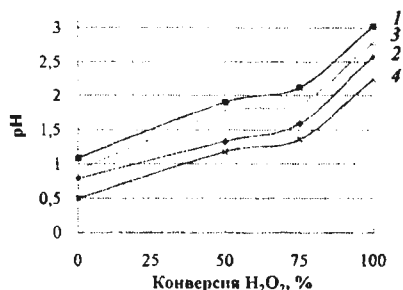


Рисунок 1 – Влияние температуры и конверсии пероксида водорода на pH водной фазы

1 – $[\text{Na}_2\text{WO}_4]:[\text{H}_3\text{PO}_4]=1:2,0, T=23^\circ\text{C}$;

2 – $[\text{Na}_2\text{WO}_4]:[\text{H}_3\text{PO}_4]=1:2,0, T=65^\circ\text{C}$;

3 – $[\text{Na}_2\text{WO}_4]:[\text{H}_3\text{PO}_4]=1:2,5, T=23^\circ\text{C}$;

4 – $[\text{Na}_2\text{WO}_4]:[\text{H}_3\text{PO}_4]=1:2,5, T=65^\circ\text{C}$.

Анализируя рис. 1 можно отметить, что по мере расхода пероксида водорода, pH водной фазы постепенно растет, при этом большое влияние на кислотность среды оказывает температура. Так, при температуре ведения синтеза 65°C , для мольного соотношения $[\text{Na}_2\text{WO}_4]:[\text{H}_3\text{PO}_4]=1:2,0$ и $1:2,5$, по преодолении конверсии ДС субстрата рубежа в 75% можно ожидать образования менее активного пероксофосфвольфраматыного комплекса PW_2 .

Дальнейшие исследования проводились с использованием КАТАПАВ 1618.C50, при мольном соотношении $[\text{Na}_2\text{WO}_4]:[\text{H}_3\text{PO}_4]=1:2,0$.

Для сокращения времени реакции и поддержания pH водной среды на необходимом для образования PW_4 комплекса уровне было рассмотрено влияние на процесс эпексидирования температуры.

Анализируя влияние температуры на образование побочных продуктов (табл. 4), можно отметить рост доли реакций олигомеризации (реакции II-IV) по мере увеличения температуры синтеза, о чем свидетельствует снижение кислотного числа продуктов.

Таблица 4 – Влияние температуры на процесс эпексидирования технической олеиновой кислоты

$[>\text{C}=\text{C}<]:[\text{H}_2\text{O}_2]=1:1,2$, мольн.; $[\text{Na}_2\text{WO}_4]:[\text{H}_3\text{PO}_4]:[\text{КАТАПАВ 1618C.50}]=1:2,0:0,8$, мольн.; $[>\text{C}=\text{C}<]:[\text{Na}_2\text{WO}_4]=1:0,0055$, мольн.;

Температура, $^\circ\text{C}$	t, мин.	Конверсия ДС, %	СЭ, %	СГ, %	КЧ продукта, мг КОН/г
50	650	84,8	41,3	43,4	183,1
60	370	85,3	53,2	32,0	178,4
65	300	86,7	58,2	28,3	176,2
70	220	87,2	43,5	43,6	169,3
80	180	88,3	23,7	64,2	164,2

Оптимальной температурой реакции является 65 °С, о чем свидетельствует максимальная степень эпексидирования (58,2%).

Более эффективным способом влияния на время нахождения продуктов эпексидирования в кислой среде является регулирование мольного соотношения $[>C=C<]:[H_2O_2]$ (табл. 5).

Таблица 5 – Влияние мольного отношения $[>C=C<]:[H_2O_2]$ на процесс эпексидирования технической олеиновой кислоты

$[ДС]:[Na_2WO_4]=1:0,0055$, мольн.; $[Na_2WO_4]:[H_3PO_4]=1:2,0$, мольн.; $[Na_2WO_4]:[КАТАПАВ\ 1618С.50]=1:0,8$, мольн. $T = 65\text{ }^{\circ}C$.

Мольное соотношение $[>C=C<]:[H_2O_2]$	t , мин.	Конверсия ДС, %	СЭ, %	СГ, %	КЧ продукта, мг КОН/г
1:0,75	120	74,1	57,8	16,3	185,1
1:1,00	180	84,3	63,9	20,4	184,6
1:1,20	300	86,7	58,2	28,3	176,2
1:1,50	440	88,4	49,4	38,7	171,2

Увеличение доли пероксида водорода в мольном соотношении $[>C=C<]:[H_2O_2]$ от 1:0,75 до 1:1,5 приводит к росту конверсии ДС на 12%, при этом степень эпексидирования с 57,8% падает до 49,4. Лучшие результаты достигаются в случае соотношения $[>C=C<]:[H_2O_2]=1:1,00$ – конверсия ДС субстрата составила 84,3%, СЭ – 63,9%, СГ – 20,4%, малая разница в КЧ продуктов реакции для соотношений $[>C=C<]:[H_2O_2]=1:0,75$ и 1:1,00 свидетельствует о незначительном увеличении доли побочных процессов.

Вероятно, неполная конверсия ДС (не превышающая 90%) связана с тем, что техническая ОК включает в себя как моноеновые, так и ди- и триеновые кислоты (табл. 6). Эпексидирование моноеновых кислот идет достаточно легко, в то время как эпексидирование молекул, уже имеющих эпексидные группы, в присутствии пероксофосфовольфрамов по оставшимся двойным связям протекает труднее. Более предпочтительным становится гидратация эпексидных групп с образованием диолов:

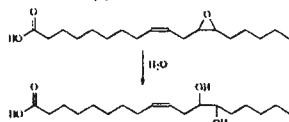


Таблица 6 – Состав используемой для эпексидирования олеиновой кислоты

Жирная кислота	Условная форма записи	Содержание, % мас.
1	2	3
<i>Насыщенные высшие жирные кислоты</i>		
Пальмитиновая	C16:0	5,6
Стеариновая	C18:0	1,2
Арахидиновая	C20:0	1,4
Бегеновая	C22:0	1,1
<i>Моноеновые высшие жирные кислоты</i>		
Пальмитолеиновая	C16:1	0,4
Олеиновая	C18:1	60,2

Окончание табл. 6

1	2	3
Гондоиновая	C20:1	0,9
Эруковая	C22:1	1,0
<i>Диеновые высшие жирные кислоты</i>		
Линолевая	C18:2	21,2
<i>Триеновые высшие жирные кислоты</i>		
γ-линоленовая	C18:3	7,0

По теории, в случае эпексидирования лишь 1 двойной связи ненасыщенных кислот конверсия ДС составит 71,8%; в случае эпексидирования 1 ДС моноеновых кислот и 2 ДС линолевой и линоленовой кислот конверсия ДС достигнет 94,4%. Сопоставив эти цифры с достигнутым в ходе экспериментов максимальным значением конверсии ДС (88,4%) можно утверждать, что в реакции участвуют лишь ДС моноеновых ЖК и не более 2 ДС ди- и триеновых ЖК.

Таким образом, эффективность эпексидирования во многом связана с составом используемого субстрата. Наиболее эффективно эпексидирование протекает в случае содержания в субстрате предпочтительно лишь моноеновых ЖК. Доля реакций олигомеризации в большей степени определяется температурой, в то время как образования диолов – временем нахождения продуктов эпексидирования в кислой среде.

Оптимальными условиями для эпексидирования технической олеиновой кислоты: температура 65 °С; молярные соотношения реагентов и компонентов каталитического комплекса – $[>C=C<]:[H_2O_2]=1:1,0$
 $[>C=C<]:[Na_2WO_4]=1:0,0055, [Na_2WO_4]:[H_3PO_4]:[КАТАПАВ\ 1618С.50]=1:2,0:0,8$.

2 Получение эпексидированного подсолнечного масла в опытно-промышленных условиях

Следующим этапом исследования явилось масштабирование разработанного способа эпексидирования – апробация его в опытно-промышленных условиях на ООО «ПКФ Сингер», г. Зеленодольск.

В качестве объекта эпексидирования при ведении процесса в опытно-промышленных условиях было выбрано подсолнечное масло, в роли агента межфазного переноса использовался КАТАПАВ 1618.С50. Выбор в качестве субстрата подсолнечного масла обусловлен его доступностью (ценой) и наличием спроса на ЭРМ (стабилизация галогенсодержащих полимеров).

Эпексидирование осуществлялось в вертикальном емкостном реакторе из нержавеющей стали объемом 1 м³, оснащенном мешалкой якорного типа (частота вращения 80 об/мин). Процесс вели при атмосферном давлении.

Согласно лабораторным исследованиям по эпексидированию растительных масел, выполненным совместно с Милославским А.Г. (Нефтепереработка и нефтехимия, 2007, №7. – С. 42-46) были выбраны параметры для ведения процесса в опытно-промышленных условиях: соотношения реагентов – $[>C=C<]:[H_2O_2]=1:1,2$, мольн.; компонентов каталитического комплекса – $[Na_2WO_4]:[H_3PO_4]:[КАТАПАВ\ 1618.С50]=1:2,6:0,8$, мольн.; концентрация катали-

тического комплекса, выраженная через вольфрамат натрия – $[>C=C<]:[Na_2WO_4]=1:0,0055$, мольн.

Эпоксидирование растительных масел на пероксофосфовольфраматной каталитической системе характеризуется выделением значительного количества тепла, наиболее интенсивно оно выделяется в самом начале реакции. Так, при начальной температуре реакционной массы 50 °С и вводе пероксида водорода в I прием наблюдался скачок температуры до 104 °С, при этом вследствие вскипания водной фазы реакционной массы наблюдается значительное пенообразование (табл. 7).

Таблица 7 – Влияние начальной температуры реакции на показатели процесса эпоксидирования подсолнечного масла

Концентрация H_2O_2 – 37% водн.; $[>C=C<]:[H_2O_2]=1:1,2$, мольн.; $[Na_2WO_4]:[КАТАПАВ\ C1618.C50]:[H_3PO_4]=1:0,8:2,6$, мольн.; $[Na_2WO_4]:[>C=C<]=0,0055:1$, мольн.

Время реакции, ч.	$T_{нач}$, °С	$T_{макс}$, °С	Конверсия ДС, %	СЭ, %	СГ, %
3	50	104	38,0	36,1	0,4
20	43	45	48,3	46,3	5,1

Проведение эпоксидирования при меньшей температуре (43 °С) приводит к увеличению продолжительности реакции до 20 часов, но температура реакционной массы при этом не превышает 45 °С, отсутствует пенообразование. Невысокая степень эпоксидирования в обоих случаях связана с неселективным разложением пероксида водорода на пероксофосфовольфраматах.

Для решения выявленных проблем – перегрева реакционной массы и неселективного разложения пероксида водорода при сохранении температуры на оптимальном уровне, выявленном в ходе лабораторных исследований (до 80 °С), были рассмотрены приемы, характерные для экзотермических процессов: 1) снижение концентрации каталитического комплекса; 2) постепенный ввод окислителя (табл. 8).

Таблица 8 – Условия проведения синтезов и показатели эпоксидирования подсолнечного масла

Концентрация H_2O_2 – 37% водн.; $[>C=C<]:[H_2O_2]=1:1,2$, мольн.; $[Na_2WO_4]:[КАТАПАВ\ C1618.C50]:[H_3PO_4]=1:0,8:2,6$, мольн.; $[Na_2WO_4]:[>C=C<]=0,0055:1$, мольн., $T=75$ °С.

№ опыта	Время реакции, ч.	$T_{макс}$, °С	Конверсия ДС, %	СЭ, %	СГ, %	ЭЧ, %	ЙЧ, г I ₂ /100 г
1*	9	78	70,5	69,0	1,5	5,50	39,5
2**	4,0	92	60,1	59,6	0,5	4,79	53,4
3***	7	78	81,3	80,1	1,2	6,33	25,0

* $[>C=C<]:[H_2O_2]=1:1,2$, мольн.; $[>C=C<]:[Na_2WO_4]=1:0,0030$, мольн.

**Скорость подачи H_2O_2 в реакционную массу – 150 кг/час

***Скорость подачи H_2O_2 в реакционную массу – 50 кг/час

Из таблиц 7 и 8 видно, что сокращение продолжительности процесса при увеличении температуры реакции с 43 до 75 °С положительно влияет на конвер-

сию ДС и СЭ. Отклонение от заданной температуры синтеза – разогрев реакционной массы до 92 °С (опыт 2, табл. 8) приводит к росту неселективного разложения пероксида водорода, при этом конверсия ДС снижается на 20%.

Наиболее эффективно регулирование температуры реакционной массы осуществляется в случае равномерного дробного ввода H_2O_2 со скоростью 50 кг/час.

Проведенная оптимизация позволяет получить продукт с эпоксидным числом свыше 6,2% и остаточной ненасыщенностью (ЙЧ около 25 г I_2 / 100 г).

Для получения продукта, соответствующего ТУ 0253-061-07510508-2001 на эпоксицированные растительные масла (эпоксидное число не ниже 6,0% и ЙЧ не более 8,0 г I_2 /100 г), необходимо добиться большей конверсии ДС масла.

Наиболее простым методом для достижения роста конверсии ДС субстрата является изменение соотношения $[>C=C<]:[H_2O_2]$. Влияние на процесс увеличения избытка пероксида водорода относительно субстрата представлено в таблице 9.

Таблица 9 – Влияние соотношения $[>C=C<]:[H_2O_2]$ на показатели процесса и характеристики продукта

$[>C=C<]:[Na_2WO_4]=1:0.0055$, мольн.; $[Na_2WO_4]:[H_3PO_4]:[КАТАПАВ\ 1618C.50]=1:2.6:0.8$, мольн. Скорость подачи H_2O_2 – 50 кг/час. $T=75\ ^\circ C$.

Мольное соотношение $[>C=C<]:[H_2O_2]$	Время реакции, часов	Конверсия ДС, %	СЭ, %	СГ, %	ЭЧ, %	ЙЧ, г I_2 /100 г
1:1,2	7,0	81,3	80,1	1,2	6,33	25,0
1:1,5	12,5	92,3	82,7	9,6	6,52	10,3
1:1,8	17,0	99,3	76,1	23,7	6,05	0,9

С увеличением количества введенного пероксида водорода растет конверсия ДС, при этом не происходит ощутимого роста степени эпоксицирования, что связано с увеличением доли побочных реакций (раскрытия эпоксидных циклов с образованием диолов). Так, 80% избыток пероксида водорода относительно субстрата позволяет получить продукт, соответствующий ТУ 0253-061-07510508-2001 (Масло растительное эпоксицированное).

Таким образом, в опытно-промышленных условиях, была проведена оптимизация лабораторного метода получения эпоксицированных растительных масел. При эпоксицировании подсолнечного масла в вертикальном реакторе объемом 1 м³, оснащенный мешалкой якорного типа, с целью получения продукта, соответствующего ТУ 0253-061-07510508-2001, необходимо использовать соотношение $[>C=C<]:[H_2O_2]=1:1,8$. Выявлено, что оптимальным способом подачи пероксида водорода к субстрату является его равномерный дробный ввод (50 кг/час). В ходе исследования наработаны опытно-промышленные партии подсолнечного масла со степенью эпоксицирования 46,3-82,7% в количестве 3,5 тонн.

На основе разработанной технологии эпоксицирования растительных масел пероксидом водорода в условиях межфазного катализа была предложена

принципиальная схема процесса на базе реактора смешения периодического действия, оснащенного пропеллерной мешалкой (рис. 2).

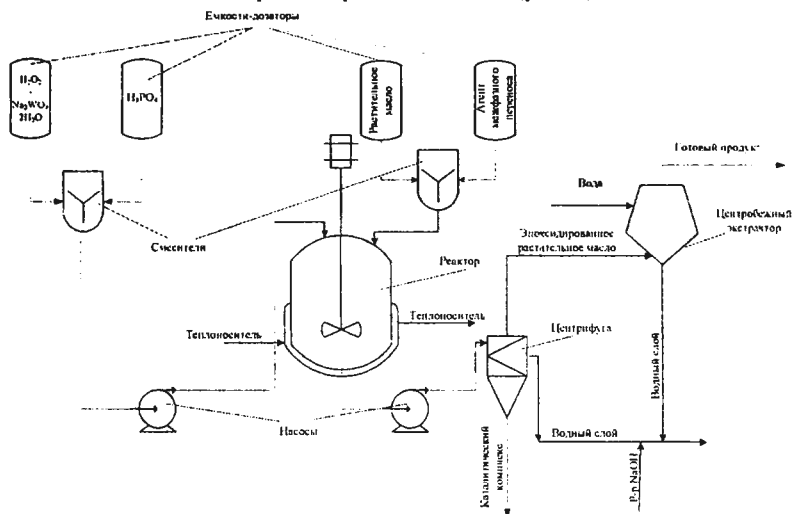


Рисунок 2 – Принципиальная схема процесса эпексидирования растительных масел перексидом водорода на перексофосфовольфраматной каталитической системе

Водная фаза, представляющая собой смесь раствора пероксида водорода, вольфрамата натрия и ортофосфорной кислоты, готовится отдельно от фазы органической – смеси растительного масла и агента межфазного переноса. Вначале в реактор поступает органическая фаза, после ее нагрева при работающем перемешивающем устройстве к ней подается водная фаза. Из реакционного узла смесь подается на центрифугу, где происходит разделение эпексидированного масла, воды и катализатора. После отмывки ЭРМ от остатков фосфорной кислоты теплой водой (40 °С), водно-масляная смесь поступает на центробежный экстрактор, на выходе, из которого получаем готовый продукт. Водные потоки после центрифуги и центробежного экстрактора нейтрализуются 2-8% раствором гидроксида натрия. После разделения, каталитический комплекс возвращается в процесс (рис. 2).

3 Использование эпексидированных продуктов в качестве компонентов каркасной резиновой смеси

Согласно литературным данным эпексидные соединения могут значительно улучшить технологические и физико-механические свойства резиновых смесей и вулканизатов при условии оптимальной их дозировки. Этот оптимум определяется как индивидуальной совместимостью эпексида с эластомером, так и долей реакции прививки молекул эпексида к цепи полимера. Такая прививка наиболее вероятна в случае приготовления резиновых смесей на основе поли-

изопрена. Обычно при рассмотрении эпоксидных соединений в качестве модификаторов optimum дозировки находится на уровне, не превышающем 2 мас.ч. на 100 мас.ч. эластомера. Поэтому для испытания полученных нами эпоксидированных продуктов была выбрана рецептура каркасной резины для легковых радиальных шин на основе композиции натурального и синтетического изопренового каучука, в которой замене подвергались нефтяное масло ПН-6 и стеариновой кислота, их дозировка 3 и 1 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука соответственно.

Состав рассматриваемой резиновой смеси, мас.ч.: натуральный каучук SVR 3L – 18,2; СКИ-3 – 81,8; теуглерод П 245 – 10,0; теуглерод П 514 – 45,0; масло ПН-6/ЭПМ – 3,0; стеариновая кислота/ЭОК – 1,0; другие мягчители – 5,5; серная вулканизирующая группа – 10,8; противостарители – 0,7; усилители адгезии – 4,0. Резиновая смесь готовилась в лабораторном резиносмесителе в 2 стадии.

В качестве альтернативы мягчителю ПН-6 рассматривалось подсолнечное масло со степенью эпоксидирования 46 и 69% (ЭПМ-46, ЭПМ-69). Продукт эпоксидирования технической олеиновой кислоты (ЭОК) рассматривался в рецептуре взамен стеариновой кислоты.

Таблица 10 – Технологические свойства резиновых смесей содержащих эпоксидированные продукты

Показатели	Контроль	Опытные образцы		
		ЭПМ-46	ЭПМ-69	ЭОК
Пластичность	0,36	0,41	0,36	0,38
Эластическое восстановление, мм	0,77	0,65	0,75	0,78
Вязкость, ед. Муни	71,0	67,0	77,0	74,0
Когезионная прочность, МПа	0,53	0,52	0,75	0,58
Клейкость по Тель-Так, МПа время дублирования, с, 6/15				
через 2 суток	0,20/0,22	0,21/0,21	0,24/0,26	0,15/0,18
через 4 суток	0,23/0,24	0,23/0,24	0,23/0,25	0,21/0,22
через 6 суток	0,25/0,26	0,24/0,25	0,28/0,30	0,19/0,21
	0,25/0,26	0,25/0,26	0,27/0,28	0,23/0,23
Время начала подвулканизации при 130 °С, мин	22,0	31,2	26,5	20,5
Скорость подвулканизации, %/мин.	12,0	9,0	8,6	12,8

Из данных таблицы 10 видно, что варьируя степень эпоксидирования подсолнечного масла можно получать резиновые смеси с различными пластэластическими свойствами. Так, ЭПМ-46 проявляет себя как хорошая альтернатива ПН-6 – резиновые смеси характеризуются меньшей вязкостью по Муни, большей пластичностью. Использование же ЭПМ-69 приводит повышению конфекционной клейкости и 40% росту когезионной прочности относительно контрольного образца с ПН-6, что позволяет говорить о его модифицирующем воздействии. Замена стеариновой кислоты на ЭОК характеризуется 10% увеличением когезионной прочности резиновой смеси относительно контрольного образца. При этом отмечается снижение конфекционной клейкости резиновой смеси, что, вероятно, связано как с составом подвергаемой эпоксидированию ОК (наличие

характеризующихся меньшей совместимостью с полиизопреном ЖК – гондоиновой, эруковой, бегеновой), так и содержанием в продукте ее эпексидирования олигомеров. Более вероятной причиной наблюдаемого снижения клейкости, является взаимодействие эпексиды с основным ингредиентом, отвечающим за клейкость в данной рецептуре – канифолью (Каучук и резина, 1992, №4, -С. 3-6). То что снижение клейкости проявилось лишь в случае с ЭОК и не наблюдалось при использовании ЭПМ, при близких концентрациях эпексидного кислорода, вероятно, объясняется тем, что ЭОК как и стеариновая кислота вводится на второй стадии смешения при приготовлении резиновых смесей, в то время как ЭПМ на первой.

Эффективность модифицирующего воздействия эпексидных соединений во многом связана как с концентрацией эпексидного кислорода, так и функциональностью соединений. Вероятно, именно функциональность в данном случае определяет действие масла: ЭПМ-46 – пластифицирующее (2 эпексидных цикла в триглицериде); ЭПМ-69 – модифицирующее (3 эпексидных цикла в триглицериде).

Оценить эффективность мягчителей можно сравнением качества смешения в резиновой смеси при их применении, а также стойкостью резиновых смесей к подвулканизации.

Так, оценивая качество смешения по изменению модуля сдвига (модуля накопления) при различных деформациях (рис. 3) и стойкость к подвулканизации (табл. 10), можно заключить, что ЭПМ-46 более эффективный мягчитель, нежели ПН-6. Использование масла с большей степенью эпексидирования (ЭПМ-69) не дает эффекта улучшения диспергирования ингредиентов (рис. 3), но приводит к улучшению шприцуемости резиновых смесей, о которой можно судить по меньшим значениям тангенса угла механических потерь при высоких амплитудах деформации сдвига (рис. 4), при этом устойчивость резиновых смесей к подвулканизации также превышает уровень контрольной смеси с ПН-6.

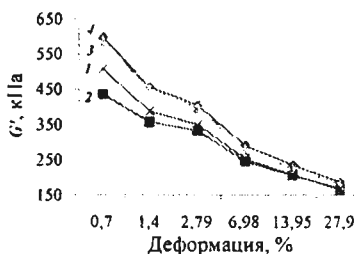


Рисунок 3 – Зависимость модуля накопления G' от амплитуды деформации сдвига резиновых смесей ($t = 100^\circ\text{C}$, $\nu = 1 \text{ Гц}$):

1– ПН-6; 2 – ЭПМ-46; 3 – ЭПМ-69; 4 – ЭОК.

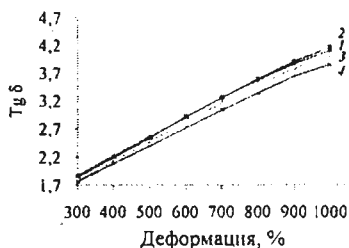


Рисунок 4 – Изменение тангенса угла механических потерь $Tg \delta$ от амплитуды деформации сдвига:

1– ПН-6; 2 – ЭПМ-46; 3 – ЭПМ-69; 4 – ЭОК.

Применение эпоксицированных продуктов не оказывает существенного влияния на кинетику вулканизации. Можно отметить положительную динамику на увеличение плато вулканизации, определяемое по времени реверсии (табл. 11).

Таблица 11 – Влияние замены ПН-6 и стеариновой кислоты соответственно на ЭПМ и ЭОК на показатели вулканизации (T=155 °C)

Показатели	Контроль	Опытные образцы		
		ЭПМ-46	ЭПМ-69	ЭОК
M _{min} , дН·м	2,74	2,77	3,02	3,05
M _{max} , дН·м	22,49	20,98	22,41	23,12
ΔM, дН·м	19,75	18,21	19,39	20,10
t _{s1} , мин	3,31	3,57	3,46	3,56
t _{c50} , мин	9,10	8,05	8,47	9,23
t _{c90} , мин	14,00	13,28	14,20	14,22
Время начала реверсии, мин	23,87	25,34	26,30	25,41

Анализируя влияние на физико-механические свойства вулканизатов замены ПН-6 и стеариновой кислоты эпоксицированными продуктами можно отметить, что условное напряжение при 300% удлинении, условная прочность при растяжении, сопротивление раздиру, твердость и эластичность находятся на должном для этого типа резин уровне (табл. 12). Отмечается, что использование ЭПМ оказывает положительное влияние на коэффициент теплового старения резин, что, вероятно, связано со способностью эпоксидов нейтрализовать свободные радикалы.

Таблица 12 – Влияние содержания ЭПМ-46 на свойства вулканизатов

Показатели	Контроль	Опытные образцы		
		ЭПМ-46	ЭПМ-69	ЭОК
Условное напряжение при 300% удлинении, МПа	15,5	14,6	12,1	13,7
Условная прочность при растяжении, МПа	23,3	23,7	23,5	22,8
Относительное удлинение при разрыве, %	475	500	530	500
Сопротивление раздиру, кН/м	116	121	118	112
Твердость по Шору, усл.ед., 23 °C/100 °C	69/67	69/66	71/68	67/66
Эластичность по отскоку, %, 23 °C/100 °C	45/58	44/54	44/53	46/61
Теплообразование по Гудрич, °C	43	42	44	42
Коэффициент теплового старения при 100 °C x 72 ч, по условной прочности	0,61	0,64	0,66	0,61
Прочность связи с анидным кордом по Н-методу, Н при н. у. при 120 °C	140	141	142	136
	126	128	129	126

Продукт эпоксицирования технической олеиновой кислоты в этой рецептуре, в целом, проявил себя как эффективный активатор вулканизации, обеспечивающий хорошую кинетику вулканизации, при этом оказывает он, и положительное влияние на когезионную прочность резиновой смеси.

Использование ЭПМ со степенью эпоксицирования 46-69% позволяет получать резины с необходимым комплексом свойств. При этом варьированием

степени эпексидирования подсолнечного масла можно влиять на технологические свойства резиновых смесей: когезионную прочность, диспергирование ингредиентов, шприцуемость.

ВЫВОДЫ

1) Показано, что при эпексидировании технической олеиновой кислоты, содержащей моно-, ди- и триеновые жирные кислоты, пероксидом водорода в условиях межфазного катализа на пероксофосфатовольфраматной каталитической системе, образующейся *in situ* эпексидированию подвергается не более 2 двойных связей триеновых жирных кислот.

2) Оптимальными для эпексидирования технической олеиновой кислоты являются условия: $T=65\text{ }^{\circ}\text{C}$; мольные соотношения реагентов и компонентов каталитического комплекса – $[>\text{C}=\text{C}<]:[\text{Na}_2\text{WO}_4]=1:0,0055$, $[>\text{C}=\text{C}<]:[\text{H}_2\text{O}_2]=1:1,0$, $[\text{Na}_2\text{WO}_4]:[\text{H}_3\text{PO}_4]=1:2,0$, $[\text{Na}_2\text{WO}_4]:[\text{КАТАПАВ 1618С.50}]=1:0,8$, позволяющие достигнуть значений конверсии двойных связей и степени эпексидирования субстрата, соответственно, 84,3 и 63,9%.

3) Проведены опытно-промышленные испытания пероксофосфатовольфраматного метода эпексидирования подсолнечного масла. Показано, что для безопасного ведения процесса, эпексидирование подсолнечного масла необходимо вести при температуре до $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, осуществляя равномерный дробный ввод пероксида водорода в реакционную массу.

4) Нароботаны партии эпексидированного подсолнечного масла, со степенью эпексидирования 46,3-82,7 %, в количестве 3,5 тонн.

5) Показана возможность замены в рецептуре каркасных резиновых смесей легковых радиальных шин ароматического мягчителя ПН-6 на эпексидированное подсолнечное масло. Использование ЭПМ со степенью эпексидирования 46% приводит к улучшению технологических свойств: снижению вязкости по Муни, увеличению пластичности, повышению стойкости к подвулканизации резиновой смеси, при сохранении физико-механических показателей вулканизатов на уровне контрольного образца. Повышение степени эпексидирования подсолнечного масла до 69% позволяет рассматривать его в качестве модификатора (большая конфекционная клейкость, 40% увеличение когезионной прочности, при лучшей шприцуемости резиновых смесей) при сохранении физико-механических показателей вулканизатов на уровне образца с мягчителем ПН-6.

Публикации в рецензируемых и научных изданиях, рекомендованных ВАК для размещения материалов диссертации:

1) Милославский Д.Г., Рахматуллина А.П., Ахмедьянова Р.А., Халяпов Р.М., Ликумович А.Г. Освоение опытно-промышленного производства эпексидированного растительного масла // Вестник Казанского технологического университета. 2011. №5. С. 138-142.

2) Милославский Д.Г., Черезова Е.Н., Ахмедьянова Р.А., Ликумович А.Г. Эпексидирование технической олеиновой кислоты пероксидом водорода на пе-

роксофосфвольфраматной каталитической системе, образующейся *in situ* // Бутлеровские сообщения. 2012. №3. Т.29. С. 72-78.

3) Милославский А.Г., Милославский Д.Г., Ефремов А.И., Ахмедьянова Р.А., Ликумович А.Г. Закономерности эпексидирования рапсового масла пероксидом водорода в присутствии вольфрамата натрия и четвертичных аммониевых солей // Нефтепереработка и нефтехимия 2007. №7. С. 42-46.

4) Милославский Д.Г., Фадеева Т.В., Мохнаткин А.М., Рахматуллина А.П., Ахмедьянова Р.А., Ликумович А.Г. Испытания эпексидированного подсолнечного масла в качестве пластификатора-модификатора каркасных резиновых смесей // Каучук и резина. 2012. №2. С. 31-33.

Статьи в сборниках научных трудов и материалах конференций:

1) Милославский А.Г., Милославский Д.Г., Ахмедьянова Р.А., Ликумович А.Г. Возможность многократного использования неиммобилизованных пероксо-вольфраматных катализаторов в процессе эпексидирования растительных масел пероксидом водорода // Современные проблемы химии и защиты окружающей среды: региональная научно-практическая конференция. Чебоксары. 2007. С.156.

2) Miloslavsky A.G., Miloslavsky D.G., Ahmedianova R.A., Liakumovich A.G. Epoxidation of rapeseed oil by hydrogen peroxide in the presence of phase transfer agents // «Catalysis: Fundamental and Application» III International Conference. Novosibirsk. 2007. PP. 501-502.

3) Милославский А.Г., Милославский Д.Г., Ахмедьянова Р.А., Ликумович А.Г. Катализатор эпексидирования рапсового масла пероксидом водорода с возможностью повторного использования // «Научная сессия 2007». Сборник аннотационных сообщений, Казанский государственный технологический университет. Казань. 2007. С. 52.

4) Милославский Д.Г., Рахматуллина А.П., Ахмедьянова Р.А., Ликумович А.Г. Эпексидированное подсолнечное масло как компонент резиновых смесей // Аннотации сообщений научной сессии. Казань. 2012. С.69.

5) Ликумович А.Г., Рахматуллина А.П., Ахмедьянова Р.А., Руденко Т.Л., Богачева Т.В., Милославский Д.Г., Халыпов Р.М., Софронова О.В. Разработка и опытно-промышленная реализация технологий производства добавок для полимерных материалов на основе растительных масел // Матер. ежегодной научно-практ. конф. «Инновации РАН – 2010», Казань: «Слово». 2010. С. 150-152.

6) Милославский Д.Г., Фадеева Т.В., Рахматуллина А.П., Ликумович А.Г. Модификация каркасных резиновых смесей эпексидированными растительными маслами // Сб. матер. Всерос. конф. с элементами научной школы для молодежи «Проведение научных исследований в области синтеза, свойств и переработки высокомолекулярных соединений, а также воздействия физических полей на протекание химических реакций». Казань. 2010. С. 120.

7) Милославский Д.Г., Фадеева Т.В., Рахматуллина А.П., Ликумович А.Г. Эпексидирование олеиновой кислоты и испытание продукта эпексидирования в качестве вторичного активатора вулканизации // Сб. матер. Всерос. конф. с элемен-

тами научной школы для молодежи «Проведение научных исследований в области синтеза, свойств и переработки высокомолекулярных соединений, а также воздействия физических полей на протекание химических реакций». Казань. 2010. С.121.

8) Рахматуллина А.П., Милославский Д.Г., Фадеева Т.В., Лиакумович А.Г. Эпоксидированные растительные масла – эффективные заменители токсичного ингредиента резиновых смесей – масла ПН-6 // Аннотации сообщений научной сессии. Казань. 2011. С. 55.

9) Рахматуллина А.П., Милославский Д.Г., Фадеева Т.В., Лиакумович А.Г. Оценка эффективности действия эпоксидированной олеиновой кислоты в резиновых смесях // Аннотации сообщений научной сессии. Казань. 2011. С. 55.

10) Рахматуллина А.П., Когенман И.Е., Милославский Д.Г., Вахонин А.П., Лиакумович А.Г. Исследование свойств резиновых смесей на основе бутадиенового каучука СКБ, содержащего эпоксидированные растительные масла // Аннотации сообщений научной сессии. Казань. 2011. С. 55-56.

11) Милославский Д.Г., Рахматуллина А.П., Ахмедьянова Р.А., Лиакумович А.Г. Пластификация резиновых смесей эпоксидированными растительными маслами // Тезисы доклада XIX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Т. 2. Москва. 2011. С. 432.

Соискатель



Милославский Д.Г.

Заказ 108

Тираж 100 экз.